

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

03-179005

(43)Date of publication of application : 05.08.1991

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C07F 17/00

C08F 4/602

(21)Application number : 02-273135

(71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 11.10.1990

(72)Inventor : EWEN JOHN
ELDER MICHAEL J

(30)Priority

Priority number : 89 419057

Priority date : 10.10.1989

Priority country : US

(54) METALLOCENE CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide catalysts useful for the polymn. of olefins, which comprise specified neutral metallocene compound, aluminum alkyl and Lewis acid.

CONSTITUTION: These catalysts comprise a neutral metallocene compd. of the general formula: Cp_2MR_p [wherein Cp is (substituted) cyclopentadienyl; M is one of metals of the Groups III to VI; R's are each hydride, halogen, amido or hydrocarbyl and one of them is hydrido; and p is 1 to 4] [e.g. dimethyl isopropylidene(cyclopentadienyl-1-fluorenyl)zirconium], an aluminum alkyl of the general formula: AlR_3 (wherein R is halogen, O, hydrido, alkyl, alkoxy or aryl and one of them is alkyl) (e.g. triethylaluminum), and a Lewis acid having an acidity sufficient for ionizing the neutral metallocene compd. to form a cationic metallocene compd. and also having the ligands inert to the cation of the metalloce [e.g. tris(pentafluorophenyl)boron].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-179005

⑬ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月5日

C 08 F 10/00
C 07 F 17/00
C 08 F 4/602

MFG

8619-4H
8016-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全10頁)

⑮ 発明の名称 メタロセン触媒

⑯ 特 願 平2-273135

⑰ 出 願 平2(1990)10月11日

優先権主張 ⑱ 1989年10月10日 ⑲ 米国(US) ⑳ 419057

㉑ 発 明 者 ジョン・ユーエン アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケンウッドアベニュー 16615

㉒ 発 明 者 マイケル・ジェイ・エルダー アメリカ合衆国テキサス州77546フレンズウッド・ストーンレツジ 706

㉓ 出 願 人 フイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

明 細 書

1. 発明の名称

メタロセン触媒

2. 特許請求の範囲

1. a) 中性メタロセン化合物、

b) アルミニウムアルキル、及び

c) ルイス酸、

を含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式

AlR_3

[式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリアルであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少なくとも1つのRはアルキルである]

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式

Cp_2MRp

[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又

はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

ルイス酸が中性メタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン化合物を生成するのに十分な酸性度のものであり、そしてルイス酸の配位子がメタロセンのカチオンと反応しない、触媒系。

2. a) ルイス酸を中性メタロセン化合物と混合し、そして

b) イオン化イオン性化合物及び中性メタロセン化合物間で接触させる、

ことを含んでなる、但しメタロセンの中性誘導体が一般式

Cp_2MRp

[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同

一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものである、触媒の製造法。

3. a) アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、
- b) 中性メタロセン化合物をルイス酸と混合し、
- c) メタロセン-ルイス酸混合物を、アルミニウムアルキル-オレフィン混合物と混合する、

ことを含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式



【式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少くと

要するに本発明は中性メタロセン化合物、アルミニウム及びルイス酸を含んでなる触媒系に関する。ルイス酸は中性メタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン触媒を生成するのに十分な酸性度のものでなければならない。ルイス酸の配位子はメタロセンのカチオンと反応すべきでない。遷移金属に結合する2つのシクロペンタジエニル環をもついずれのメタロセン触媒化合物も本発明において有用である。

更に本発明は該触媒系をオレフィンの重合に用いる方法に関する。メタロセンをルイス酸と接触させる。アルミニウムアルキルをオレフィンと接触させる。この2つの混合物を重合条件下に接触せしめる。

メタロセン化合物の、オレフィンの重合触媒としての使用は公知である。独国特許だい2,608,863号は、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジアルキル、アルミニウムトリアルキル及び水からなるエチレンの重合用の触媒系を開示している。独国特許第2,608,993号は、

も1つのRはアルキルである]

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式



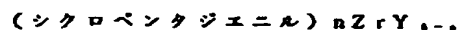
【式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものである、オレフィンの重合法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般に改良された触媒系及びこの改良された触媒系の使用法に関し、そして特にメタロセン化合物の、ルイス酸及びアルミニウムアルキルとの触媒系及びこの改良された触媒系のオレフィン、主にプロピレンの重合に対する使用法に関する。

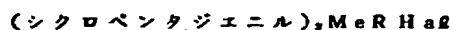
一般式



【式中、YはR, CH₃, AlR₂, CH₂CH₂, AlR, 及びCH₂CH(AlR₂)₂を表わし、但しRはアルキル又はメタロアルキルを示し、そしてnは1~4の数である]

のジルコニウムメタロセンからなるエチレン重合触媒系を開示している。このメタロセン触媒はアルミニウムトリアルキル共触媒及び水と組合せて使用される。

エチレン及び他の α -オレフィンの共重合におけるメタロセンの、触媒としての使用も技術的に公知である。カミンスキー(Kaminsky)らの米国特許第4,542,199号は、オレフィンの重合法、特にポリエチレン及びエチレンと他の α -オレフィンの共重合体の製造法を開示している。この開示された触媒系は、式



【式中、Rはハロゲン、シクロペンタジエニル又はC₁~C₄アルキル基であり、Meは遷

移金属、特にジルコニウムであり、そしてH
alはハロゲン、特に塩素である]

の触媒を含む。また触媒系は線状分子に対して Al_2OR_2 、 $(Al_2(R)-O)_n$ 及び/又は環式分子に対して $(Al_2(R)-O)_n$ を有するアルモキサンも含む。ここにnは数4~20であり、またRはメチル又はエチル基である。同様の触媒系は米国特許第4,404,344号にも開示されている。

米国特許第4,530,914号は、エチレンの、広い分子量分布及び特にバイオモダル又はマルチモダルな分子量を分布を有するポリエチレンへの重合に対する触媒系を開示している。この触媒系は少なくとも2つの異なるメタロセンとアルモキサンとからなる。この特許は環を立体硬直性にするのに役立つ橋かけで2つのシクロペンタジエニル環をつないだメタロセンを開示している。

ヨーロッパ特許第185,918号はオレフィンの重合のための立体硬直性のキラルなジルコニウムメタロセン触媒を開示している。この明細書は、ハフニウムがジルコニウムに代替でき、有用

しかしながらエチレン橋かけのチタンインデニルジステレオマーのメソ・アキラル形及びアキラルなジルコノセン誘導体は純粋にアタクチック構造のポリプロピレンを生成する。

MAOはメタロセンを活性化させ、次いでこれが α -オレフィンの重合を促進しうるようになる。他のアルミニウムの有機金属化合物例えばトリメチルアルミニウム(TMA)又はジメチルアルミニウムハライドはそれ自体重合を促進しないことが知られている。アルミニウムアルキルもジメチルアルミニウムハライドも単独では活性な共触媒でない。

TMA及びジメチルアルミニウムフルオリド(DMF)の組合せ物はMAOの代りの共触媒として有効なことが示された。DMFはルイス酸である。そのような組合せ物は、「プロペンのアイソタクチック重合:メチルアルモキサンを含まない第4族メタロセンに基づく均一触媒」、A. ザンベリ(Zambelli)、P. ロンゴ(Longo)及びA. グラッシ(Grassi)、マクロモレキュールズ(M

acromolecules)を製造するために使用できることを示していない。シクロペンタジエニル基間の橋かけは炭素数1~4の線状炭化水素又は炭素数3~6の環状炭化水素であると開示されている。

オレフィンの重合は主にチーグラ-ナッタ触媒を使用する。チーグラ-ナッタ触媒の1つの種類はメチルアルミノキサン(MAO)を共触媒として含む第IV族のメタロセン化合物である。

チタン又はジルコニウムメタロセン触媒及びアルモキサン共触媒を用いるアイソタクチックポリプロピレンの製造系は、「可溶性の第4B族メタロセン/メチルアルモキサン触媒を用いるプロピレンの重合における立体化学的制御の構造」、J. アム・ケム・ソク(Am. Chem. Soc.)、106、6355~64(1984)に記述されている。この文献は、エチレンの橋かけされたインデニル誘導体のラセミ対掌体に由来するキラルな触媒が対掌体形の箇所の立体化学的制御モデルによって予想される通常の構造によってアイソタクチックポリプロピレンを生成することを示している。

acromolecules)、22、2186~2189(1989)に報告されている。TMA/DMF及びMAOで製造される重合体の立体化学的構造は非常に類似している。しかしながらTMA/DMFに対して得られる重合収率はMAOに対して得られるものよりも実質的に低い。

塩化マグネシウムを含むメタロセン化合物は、エチレンを重合させるのに有効であるビス(シクロペンタジエニル)トリウムジメチルを含む触媒系を形成する。そのような組合せ物は、「 $[(CH_3)_2C_5H_5)_2Th(CH_3)_2]$ 表面化学と触媒作用。MgCl₂上での表面アルキル化とエチレン挿入/重合の直接的なNMRの分光学的観察」、D. ヘッディン(Heddin)及びT. J. マークス(Marks)、J. アム・ケム・ソク(Am. Chem. Soc.)、110(5)、1988に報告されている。1つのメチル基はシクロペンタジエニル化合物が引き抜かれ、カチオンが生成する。このメチル基はマグネシウムと配位してマグネシウムアニオンを生成する。塩化マグネシウムはルイス酸である。

メタロセン触媒は捕獲剤例えばメチルアルミノキサン存在下において毒に対して敏感である。重合はカチオンを高濃度で必要とし、しばしばとめどもない反応として終り或いは重合体を全然生成しない。

本発明によれば、メタロセン化合物のルイス酸及びアルミニウムアルキルとの触媒系及びこの改良された触媒系を用いるオレフィンの重合法が提供される。 α -オルフインの重合によって製造される単独重合体又は共重合体は本発明に従って製造しうる。重合体鎖の連鎖は、ルイス酸及びアルミニウムアルキルと接触せしめたメタロセン化合物の中性アルキル誘導体の存在下に行なわれる。遷移金属に配位した2つのシクロペンタジエニル環を有するいずれかのメタロセン触媒も本発明において使用されよう。

触媒をルイス酸と接触せしめる。アルミニウムアルキルをオレフィンと接触させる。この2つの混合物を重合条件下に互いに接触させる。

本発明は、メタロセン触媒、ルイス酸及びアル

ラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル又はエチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチルであり、最も好ましくはエチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチルである。

本発明に有用なルイス酸は、電子対を受容しうる且つ中性メタロセンをイオン化してカチオン性メタロセン触媒を生成するのに十分な酸性度を有するいずれかの物質である。更にルイス酸の配位子はメタロセンカチオンと反応することができない。最も好ましくはルイス酸はトリス(ペンタフルオルフエニル) ボロンである。

アルミニウムアルキルは一般式



[式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリアルであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少くとも1つのRはアルキルである]

のものである。好ましくはアルミニウムアルキルはトリメチルアルミニウム(TMA)又はトリエチルアルミニウム(TMAE)である。最も好ま

ミニウムアルキルを含んでなる触媒系及びこの触媒系を用いるオレフィンの重合法に関する。

メタロセン触媒は一般式



[式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第III、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものである。Mは好ましくは第IV族の金属、例えばチタン、ジルコニウム又はハフニウム、最も好ましくはジルコニウムである。Rは好ましくは炭素数20までのアルキル、アリアル、アルケニル、アルキルアリアル又はアリアルアルキルである。Rは最も好ましくは炭素数6までのアルキル又は炭素数10までのアリアルである。メタロセンの中性誘導体は好ましくはエチレンビス(テ

しくは、アルミニウムアルキルはトリエチルアルミニウムである。

本発明の実施においては、アルミニウムアルキルをオレフィンと混合する。ルイス酸を無極性溶媒に溶解し又はスラリーにする。中性メタロセン触媒を別に同一の溶媒に溶解する。次いでルイス酸混合物と触媒混合物を一緒にする。この混合物を、オレフィンとアルミニウムアルキルの混合物と接触させる。メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比は0.01:1:0.1~5:1:350、好ましくは0.5:1:0.5~4:1:25であり、最も好ましくは無極性溶媒に溶解したルイス酸の場合0.02:1:1及び無極性溶媒中スラリーとなるルイス酸の場合0.01:1:1である。

オレフィンの重合は、オレフィンのメタロセン触媒での重合に対して公知の方法、例えばバルク、スラリー又は気相重合によって行なわれる。ポリプロピレンの場合、重合温度は-80~150℃、好ましくは25~90℃、最も好ましくは50~

80℃の範囲である。

次の触媒系を、アルミニウムアルキルの添加及び無添加で、またルイス酸の添加及び無添加で評価した：

1. $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ /F15/

TEAl(TMA)

2. $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ /MgCl₂/

TEAl

3. $Et(Ind)_2ZrMe_2$ /F-15/TEAl

4. $Et(Ind)_2ZrMe_2$ /MgCl₂/TEAl

$Et(Ind)_2ZrMe_2$ はエチレンビス(インデン)ジルコニウム触媒、 $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ はイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチル及びF15はトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンである。

アルミニウム及びルイス酸の組合せは、再現性のある、制御しうる、高効率の重合に対して必要であることがわかった。

本発明を一般的に記述してきたが、次の実施例

た。結果を第I表に示す。

実施例I

トリエチルアルミニウム(TEAl)0.33モルをトルエン5mlに溶解し、ジツパークレーブ反応器に添加した。反応器の温度を70℃に設定し、プロピレン1.02を反応器に添加した。混合物を1200rpmで15分間攪拌した。

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン78.6mgをトルエン5ccに溶解して無色の溶液とした。 $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 60mgをトルエン10ccに溶解して黄色の溶液とした。2つの溶液を一括に混合して赤色の溶液を得、これを室温で5分間混合した。

触媒混合物を50mlのステンレス鋼製ポンペに添加した。プロピレン200mlをポンプによりポンペを通して反応器に送入した。反応器の内容物を30分間攪拌した。反応器の温度は90℃まで上昇した。未反応のプロピレンを反応器から放出させ、反応生成物をアセトンで洗浄し、真空下に乾燥した。

は本発明の特別な具体例として及びその実施及び利点を例示するために提示される。実施例は例示であり、本明細書又は特許請求の範囲をいずれにも限定することを意図しないということが理解される。

実施例I

トリエチルアルミニウム(TEAl)0.16モルをトルエン5mlに溶解し、22のジツパークレーブ(Zipperclave)反応器にN₂ 5psig下に添加した。反応器の温度を70℃に設定し、プロピレン12をポンプで反応器に送入した。混合物を10分間1200rpmで攪拌した。

$iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 35mgをトルエン10mlに溶解した。触媒を、一端にボールバルブを備えた40mlのステンレス鋼製ポンペに添加したるプロピレン400mlをポンプによりポンペを通して反応器に送入した。反応器の温度は70℃のままであつた。反応器の内容物を30分間攪拌した。重合の終りに、反応器を冷却し、未反応のプロピレンを反応器から放出させた。反応生成物はなかつ

この重合体を融点及び分子量に関して分析した。融点は示差掃査熱量計(DSC)によつた。分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて計算した。結果を第I表に示す。

実施例II

トリエチルアルミニウム(TEAl)0.33ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン27mg及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 20mgを用いて実施例Iの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例III

トリエチルアルミニウム(TEAl)0.16ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン46mg及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 15mgを用いて実施例Iの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第I表に示す。

実施例IV

トリエチルアルミニウム(TEAl)0.10ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボ

ロン 4.6 mg 及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 3.5 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅵ

トリエチルアルミニウム (TEAL) 0.16 ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 4.6 mg 及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 3.5 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅶ

トリエチルアルミニウム (TEAL) 0.33 モル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 4.6 mg 及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 3.5 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から放出させた。生成物は存在しなかつた。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅷ

トリエチルアルミニウム (TEAL) 0.16 ミリモル、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボ

この重合体を融点及び分子量に関して分析した。融点は示差掃査熱量計 (DSC) によつた。分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて計算した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅸ

プロピレン 1 g をジツパークレーブ反応器に添加した。反応器の温度を70℃に設定した。トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 78.6 mg をトルエン 5 cc に溶解した。 $Et(ind)_2ZrMe_2$ 5.8 mg をトルエン 1.8 cc に溶解した。この2つの溶液を室温で5分間一緒に混合した。

触媒混合物を50 ml のステンレス鋼製ポンペに添加した。プロピレン 200 ml をポンプによりポンペを通して反応器に送入した。反応器の温度を70℃に維持し、反応器の内容物を15分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から放出させた。反応生成物は存在しなかつた。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅹ

ロン 4.6 mg 及び $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 3.5 mg を用いて実施例Ⅱの方法を繰返した。反応器の内容物を30分間攪拌した。結果を第Ⅰ表に示す。

実施例Ⅺ

トリエチルアルミニウム (TEAL) 0.16 モルをトルエン 5 ml に溶解し、2 g のジツパークレーブ (Zipperclave) 反応器に N_2 5 psig 下に添加した。反応器の温度を60℃に設定し、プロピレン 1 g をポンプで反応器に送入した。混合物を10分間1200 rpm で攪拌した。

$HgCl_2$ 8.6 mg をトルエン 5 cc 中でスラリーにした。 $iPr(Cp-1-Flu)ZrMe_2$ 1.8 mg を、この $HgCl_2$ スラリー中に管で導入した。次いで混合物を12時間攪拌して暗紫色の懸濁液を得た。

触媒混合物を50 ml のステンレス鋼製ポンペに添加した。プロピレン 200 ml をポンプによりポンペを通して反応器に送入した。反応器の内容物を30分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から放出させ、反応生成物を希 HCl メタノール溶液で洗浄し、真空炉中で乾燥した。

トリエチルアルミニウム (TEAL) 0.33 ミリモルを配位しない触媒 5 ml に溶解し、ジツパークレーブ反応器に添加した。反応器の設定温度を70℃にし、プロピレン 1 g を反応器に添加した。この混合物を1200 rpm で10分間攪拌した。

トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン 78.6 mg をトルエン 5 cc に溶解して無色の溶液とした。 $Et(ind)_2ZrMe_2$ 5.8 mg をトルエン 1.0 cc に溶解して淡黄色の溶液とした。2つの溶液を一緒に混合して透明な暗黄色の溶液を得、これを室温で5分間混合した。

触媒混合物を50 ml のステンレス鋼製ポンペに添加した。プロピレン 200 ml をポンプによりポンペを通して反応器に送入した。反応器の温度は95℃まで上昇し、反応器の内容物を6分間攪拌した。未反応のプロピレンを反応器から放出させ、反応生成物をアセトンで洗浄し、真空下に乾燥した。

このポリプロピレン反応生成物を融点及び分

子量に関して分析した。融点は示差掃査熱量計 (DSC) によつた。分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) を用いて計算した。結果を第 I 表に示す。

実施例 II

TEA 0.66 ミリモル、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン 2.7 mg 及び $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 2.0 mg を用いて実施例 II の方法を繰返した。反応器の内容物を 22 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

実施例 III

TEA 0.66 ミリモル、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン 2.5 mg 及び $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 2.5 mg を用いて実施例 II の方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

実施例 IV

TEA 0.66 ミリモル、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン 1.02 mg 及び $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 2.5 mg を用いて実施例 II の方法を繰返した。反

応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

実施例 V

TEA 0.66 ミリモル、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン 1.54 mg 及び $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 2.5 mg を用いて実施例 II の方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

実施例 VI

TEA 0.66 ミリモル、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン 3.08 mg 及び $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 2.5 mg を用いて実施例 II の方法を繰返した。反応器の内容物を 30 分間攪拌した。結果を第 I 表に示す。

実施例 VII

塩化マグネシウム 3.52 mg、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 4.0 mg、TEA 0.66 ミリモル及び運転時間 30 分を用いて実施例 II の方法を繰返した。結果を第 I 表に示す。

実施例 VIII

塩化マグネシウム 3.52 mg、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 1.0 mg、TEA 0.66 ミリモル及び運転時間 30 分を用いて実施例 II の方法を繰返した。結果を第 I 表に示す。

実施例 IX

塩化マグネシウム 1.24 mg、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 4.0 mg、TEA 0.66 ミリモル及び運転時間 30 分を用いて実施例 II の方法を繰返した。結果を第 I 表に示す。

| 実験 番号 | 触媒 $\mu\text{mol}(\text{mg})$ | ルイス酸 $\mu\text{mol}(\text{mg})$ | アルミニウム アルキル ミリモル | 反応時間 分 |
|----------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------|-----------|
| 1. | $\text{iPr}(\text{Flu})(\text{Cp})\text{ZrMe}_2$ 89.8(35) | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 0 | TEA 0.16 | 30 |
| 2. | 153(60) | 153(78.6) | 0.33 | 30 |
| 3. | 51.2(20) | 52.73(27) | 0.33 | 30 |
| 4. | 38.4(15) | 89.8(46) | 0.16 | 30 |
| 5. | 89.5(35) | 89.8(46) | 0.10 | 30 |
| 6. | 89.5(35) | 89.8(46) | 0.16 | 30 |
| 7. | 89.5(35) | 89.8(46) | 0.33 | 30 |
| 8. | 89.5(35) | 89.8(46) | TMA 0.16 | 30 |
| | | MgCl_2 | TEAL | |

| | | | | |
|-----|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------|----|
| 9. | 45(18) | 900(86) | 0.66 | 30 |
| 10. | $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 154(58) | $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 154(78.6) | 0 | 35 |
| 11. | 154(58) | 154(78.6) | 0.33 | 6 |
| 12. | 53(20) | 53(27) | 0.66 | 22 |
| 13. | 6.6(2.5) | 6.6(2.5) | 0.33 | 30 |
| 14. | 6.6(2.5) | 200(102) | 0.66 | 30 |
| 15. | 6.6(2.5) | 300(154) | 0.66 | 30 |
| 16. | 6.6(2.5) | 600(308) | 0.66 | 30 |
| 17. | $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$ 106(40) | MgCl_2 3700(352) | TEA 0.66 | 30 |
| 18. | 27(10) | 3700(352) | 0.66 | 30 |
| 19. | 106(40) | 1300(124) | 0.66 | 30 |

| 実験 番号 | 重合温度 ℃ | 収量 | 融点 ℃ | 分子量 $\times 1000$ | 分子量 分布 |
|----------|-----------|-----|---------|----------------------|-----------|
| 1. | 70 | 0 | - | - | - |
| 2. | 70 | 123 | | 57.6 | 1.9 |
| 3. | 70 | 7 | 110 | 64.3 | 2.0 |
| 4. | 70 | 58 | | | |
| 5. | 70 | 5 | 105 | 39 | 2.0 |
| 6. | 70 | 168 | 105 | 61 | 1.9 |

| | | | | | |
|-----|----|-----|-----|------|-----|
| 7. | 70 | 110 | 123 | 55 | 2.0 |
| 8. | 70 | 167 | | | |
| 9. | 60 | 6 | 131 | 57 | 2.0 |
| 10. | 70 | 0 | - | - | - |
| 11. | 70 | 117 | 113 | 15 | 4.2 |
| 12. | 70 | 70 | 122 | 17.5 | 3.5 |
| 13. | 70 | 0 | | | |
| 14. | 70 | 1 | 127 | 26 | 2.8 |
| 15. | 70 | 90 | 130 | 20 | 5.1 |
| 16. | 70 | 33 | 129 | 25 | 3.7 |
| 17. | 70 | 49 | 133 | 31 | 1.9 |
| 18. | 70 | 47 | 130 | 29 | 2.4 |
| 19. | 70 | 8 | 130 | 30 | 2.0 |

F 1 5 触媒系の場合、B : Zrのモル比を1 : 1よりかなり大きくすることによって高い効率を得た。これはより低い効率が一部F 1 5による不完全なイオン化によることを示唆する。

明らかに本発明の多くの改変及び変化は上述の技術を参考にして可能である。それ故に、特許請求の範囲内において、本発明は本明細書に特に記

ン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1~4である]

のものであり、

ルイス酸が中性メタロセン化合物をイオン化してカチオン性メタロセン化合物を生成するのに十分な酸性度のものであり、そして

ルイス酸の配位子がメタロセンのカチオンと反応しない、触媒系。

2. Rが炭素数20までのアルキル、アリアル、アルケニル、アルキルアリアル及びアリアルアルキルからなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記1の触媒。

3. Rが炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或いは炭素数10までのアリアルである上記1の触媒。

4. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第IV族の金属である上記1の触媒。

述したものの以外について実施しうることを理解すべきである。

本発明の特徴及び態様は以下の通りである：

1. a) 中性メタロセン化合物、
- b) アルミニウムアルキル、及び
- c) ルイス酸、

を含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式



〔式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリアルであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少なくとも1つのRはアルキルである〕

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第III、IV、V又はVI族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲ

5. メタロセンの中性メチル誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記4の触媒。

6. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウム及びトリメチルアルミニウムからなる群から選択される上記1の触媒。

7. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウムである上記6の触媒。

8. ルイス酸がホウ素を含むすべてのルイス酸及び塩化マグネシウムからなる群から選択される上記1の触媒。

9. ルイス酸がトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンである上記8の触媒。

10. a) ルイス酸を中性メタロセン化合物と混合し、そして

b) イオン化イオン性化合物及び中性メタロセン化合物間で接触させる、

ことを含んでなる、但しメタロセンの中性誘導体

が一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1～4である〕

のものである、触媒の製造法。

11. オレフィンがプロピレンである上記10の方法。

12. Rが炭素数20までのアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリール及びアリールアルキルからなる群から選択されるヒドロカルビル基である上記10の方法。

13. Mがチタン、ジルコニウム及びハフニウムからなる群から選択される第Ⅳ族の金属である上記10の方法。



〔式中、Rはハロゲン、酸素、ヒドリド、アルキル、アルコキシ又はアリールであり、各Rは同一でも異なってもよく、そして少なくとも1つのRはアルキルである〕

のものであり、

中性メタロセン化合物が一般式



〔式中、Cpはシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニルであり、各Cpは同一でも異なってもよく、Mは第Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ又はⅥ族の金属であり、Rはヒドリド、ハロゲン、アミド又はヒドロカルビル基であり、各Rは同一でも異なってもよく、但しRの1つだけはヒドリドであり、そしてpは1～4である〕

のものである、オレフィンの重合法。

19. Rが炭素数6までのアルキル又はアルコキシ或いは炭素数10までのアリールである上記18の方法。

14. Mがジルコニウムである上記13の方法。

15. メタロセンの中性メタル誘導体がエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジメチル及びイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジメチルからなる群から選択される上記14の方法。

16. ルイス酸がホウ素を含むすべてのルイス酸及び塩化マグネシウムからなる群から選択される上記10の方法。

17. ルイス酸がトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンである上記16の方法。

18. a) アルミニウムアルキルをオレフィンと混合し、

b) 中性メタロセン化合物をルイス酸と混合し、

c) メタロセン-ルイス酸混合物を、アルミニウムアルキル-オレフィン混合物と混合する、

ことを含んでなる、但しアルミニウムアルキルが一般式

20. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.01:1:0.1～5:1:350の範囲にある上記19の方法。

21. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.5:1:0.5～4:1:25の範囲にある上記20の方法。

22. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.02:1:1である上記21の方法。

23. メタロセン:ルイス酸:アルミニウムアルキルのモル比が0.01:1:1である上記21の方法。

24. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウム及びトリメチルアルミニウムからなる群から選択される上記16の方法。

25. アルミニウムアルキルがトリエチルアルミニウムである上記21の触媒。

26. ルイス酸がホウ素を含むすべてのルイス酸及び塩化マグネシウムからなる群から選択される上記18の方法。

27. ルイス酸がトリス（ペンタフルオロフェニル）ボロンである上記23の方法。

特許出願人 ファイナ・テクノロジー・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 小田島 平 吉

